

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-255842

(43)Date of publication of application : 25.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/62

**BEST AVAILABLE COPY**

(21)Application number : 09-058964

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1997

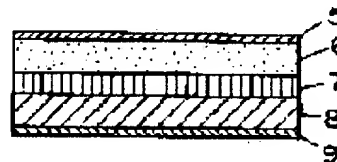
(72)Inventor : ISHIDA AKIKO  
NISHIMURA MASARU  
OGAWA MASAHIKO  
EDA NOBUO  
SAKAI TETSUHISA

## (54) LITHIUM-POLYMER SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium-polymer secondary battery having an improved ion conductivity in electrodes, reduced internal resistance, high discharging rate and high capacity by including ceramic not concerning charging-discharging reaction of the battery in one or both of a positive electrode and a negative electrode.

**SOLUTION:** A negative electrode 6 and a positive electrode 8 are laminated through a gel-like polymer electrolyte 7, and negative electrode and positive electrode current collecting bodies 5 and 9 are arranged on the outside of these. This gel-like polymer electrolyte 7 is composed of polymer electrolyte composed of a polymer and an organic electrolyte in which a lithium salt is dissolved, and this polymer electrolyte is included in the positive electrode 8 and the negative electrode 6. In a lithium-polymer secondary battery, ceramic is included in the positive electrode 8 and the negative electrode 6 through the polymer electrolyte. The ceramic is desirably included by 0.01 to 20 pts.wt. to 100 pts.wt. of an active material as particles composed of one or more kinds of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO and Na<sub>2</sub>O, having a particle size not more than 10µm.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2003-24021  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 11.12.2003  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255842

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 0 1 M 10/40  
4/02  
4/62

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40 B  
4/02 B  
4/62 Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-58964

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月13日

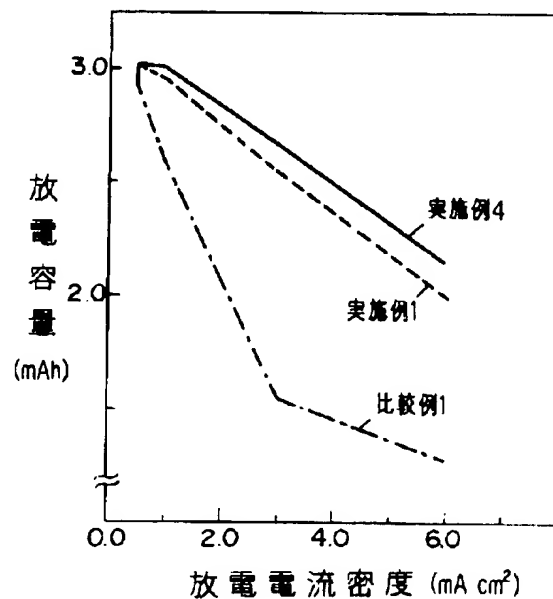
(71) 出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72) 発明者 石田 明子  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72) 発明者 西村 賢  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72) 発明者 小川 昌彦  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム・ポリマ二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電流特性に優れた高容量のリチウム・ポリマ二次電池を提供する。

【解決手段】 電極内部にセラミック粒子を混合することにより、電極中のイオン伝導度を向上し、電池の内部抵抗を削減する。これにより高率放電において、より高容量のリチウム二次電池が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極およびポリマ電解質から構成されたリチウム・ポリマ二次電池において、正極および負極の少なくともいずれか一方に、電池の充放電反応に関与しないセラミックを含有するリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項2】セラミックが $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ から成る群より選ばれた少なくとも一種以上である請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項3】セラミックは粒子であり、その粒径が $10\mu m$ 以下の粒子である請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項4】セラミックの含有量が活物質100重量部に対して0.01~20重量部である請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項5】正極および負極の少なくともいずれか一方にポリマ電解質を含有する請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項6】ポリマ電解質はポリマとリチウム塩を溶解した有機電解液から成るゲル状ポリマ電解質である請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項7】ポリマ電解質中にセラミックを含有する請求項1記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項8】セラミックが $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ から成る群より選ばれた少なくとも一種以上である請求項7記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項9】セラミックは粒子であり、その粒径が $10\mu m$ 以下である請求項7記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項10】正極および負極の少なくともいずれか一方にポリマ電解質を含有する請求項7記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項11】ポリマ電解質はポリマとリチウム塩を溶解した有機電解液から成るゲル状ポリマ電解質である請求項7記載のリチウム・ポリマ二次電池。

【請求項12】リチウムを吸蔵・放出する正極、負極およびポリマ電解質から構成されたリチウム・ポリマ二次電池において、ポリマ電解質は粒径 $10\mu m$ 以下の $Al_2O_3$ 粒子と80重量部以下の非水電解液を含むゲル状ポリマ電解質であり、負極は前記ゲル状ポリマ電解質を混合することにより $Al_2O_3$ 粒子が含有されるリチウム・ポリマ二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム・ポリマ二次電池の、特にその電極に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は高電圧、高エネルギ

ー密度の観点から、新型二次電池として近年盛んに開発が行われている。また有機電解液の代わりにポリマ電解質を用いたリチウム・ポリマ二次電池の研究も行われており、小型化や軽量化、さらには形状自由性を有する次世代リチウム二次電池として注目されている。しかしながら、ポリマ電解質のイオン伝導度は概して $10^{-4}S/cm$ 程度であり、電解液と比較すると2桁程度低い。そこで電解液と同程度の伝導度を得るために、ポリマ中に電解液を含浸させたゲル電解質が採用されるようになった。ゲル電解質は例えば特開平5-109310号公報に記載される下記の方法で製造される。光架橋性ポリマであるポリエチレングリコールジアクリレート、光架橋性モノマであるトリメチロールプロパンエトキシ化トリアクリレート、電解液溶媒であるプロピレンカーボネートやポリエチレンオキシド、電解質塩である $LiCF_3SO_3$ などからなる混合溶液を平板上に塗布し、これに電子線を照射することによってモノマを重合硬化させ、透明で柔軟なフィルム状のゲル電解質を得ている。ゲル電解質ではイオン伝導の大半は電解液相を介して行われるため、室温で $3 \times 10^{-3}S/cm$ 程度の高いイオン伝導度を得ることができる。

【0003】リチウム・ポリマ二次電池は通常の電池系で使用されるセパレータの代用としてポリマ電解質を正極および負極と接合させ電池を構成する。電解液を用いた通常のリチウム電池の場合、正極は活物質や導電剤、結着剤を用いて成形したものに電解液を含浸させるため活物質との良好な電気化学的界面が得られる。しかしながら、固体状であるゲル電解質は流動性がないため電極内部への浸透は難しい。そこで、あらかじめ電極内にポリマ電解質を含有した複合電極を作製し、これをポリマ電解質と接合させることで電池を作製する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記に示す従来のゲル状ポリマ電解質は、電解液を含有することを特徴とし、高イオン伝導性を示すポリマ電解質であるが、特性的にはいまだ電解液の水準には達していない。また、この電解質を電極中に導入して電池を構成した場合、電解質自体の低イオン伝導性のため電極の内部抵抗が増大して、電池の充放電容量は著しく損なわれる。以上のことから、高容量型の電池を作製するためには、電極内ポリマ電解質のイオン伝導度を向上させ、内部抵抗の低い電池を構成することが必要となる。

【0005】本発明はこのような課題を解決するものであり、高容量の新型のリチウム・ポリマ二次電池を提案するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明のリチウム・ポリマ二次電池は、イオン伝導性向上のため正極および負極の少なくともいずれか一方の電極中にセラミック粒子を含有したものである。本発

明では電気化学的にリチウムの吸蔵・放出を伴わないセラミックを電極内部に混合することでイオン伝導性を向上し、より円滑なリチウムイオンの拡散により電極の内部抵抗を低下することを目的とするものである。よって本発明の電極を用いたリチウム・ポリマ二次電池では、特に高率放電において高容量化が図られる。

【0007】特表平8-509100号公報にはアルミナまたはシラン化ヒュームドシリカのような無機充填材を電解質中に添加し、セパレータ膜の機械的強度の増加および電解質吸収レベルの上昇を報告しているが、電極中にセラミック粒子を含有させる本願とは構成が異なるものであり、また、イオン伝導性を向上し電池の内部抵抗を低下することを目的とする本願発明とは、目的、作用およびその効果も異なるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、正極および負極の少なくともいずれか一方にセラミック粒子を含有する電極を用いたリチウム・ポリマ二次電池である。電極内部にセラミックを含有することでイオン伝導性が向上し、内部抵抗の低いリチウム・ポリマ二次電池とすることができる。この結果、高率充放電が可能な、より高容量のリチウム・ポリマ二次電池が得られる。

【0009】前記セラミックは、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ から成る群より選ばれた少なくとも1つを用いる。

【0010】また、セラミックは粒子であり、その粒径が $10\mu m$ 以下のものを用いる。リチウムイオンの伝達にはセラミック粒子のもつ表面多孔部が、より詳しくは多孔体積が関与しており、粒径が小さく、表面積の大きなセラミック粒子を用いることでより効果的なイオン拡散能が得られたためであると考えられる。

【0011】また、セラミックの含有量は、活物質100重量部に対して0.01~20重量部とする。セラミック粒子の存在により電極のイオン伝導性が向上するが、その効果が現れるのは0.01重量部以上からであり、また、セラミックが電極中に多量に存在するとイオン伝達路である電解質体積が激減するため、電極中に混合する前記セラミックは20重量%以下が適当である。より好ましくは10重量%以下であり、このとき高容量のリチウム・ポリマ二次電池が得られる。

【0012】また、正極および負極の少なくともいずれか一方にポリマ電解質を含有するものとする。固体状の電解質は流動性がないため電極への浸透が難しいので、予め電極内に電解質を含有させ複合電極とし、イオン伝導度を高めるものである。

【0013】また、ポリマ電解質はポリマとリチウム塩を溶解した有機電解液から成るゲル状ポリマ電解質のものを用いる。このことにより、電解質のイオン伝導度が向上する。

【0014】また、ポリマ電解質中にセラミックを含有

するものである。このことにより、ポリマ電解質中のイオン伝導度も向上し、より内部抵抗の低いリチウム・ポリマ二次電池を得ることができる。

【0015】さらに、電解質中のセラミックは、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ および $Na_2O$ から成る群より選ばれた少なくとも一種以上を用いる。

【0016】また、セラミック粒子は、粒径が $10\mu m$ 以下のものを用いる。また、正極および負極の少なくともいずれか一方にポリマ電解質を含有するものである。

【0017】また、ポリマ電解質はポリマとリチウム塩を溶解した有機電解液から成るゲル状ポリマ電解質のものを用いる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面とともに説明する。

【0019】（実施例1）本発明の $Al_2O_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合正極を用いてリチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0020】図1に本発明のリチウム・ポリマ二次電池の縦断面図を示す。図において1はリチウム金属負極であり、3は本発明の $Al_2O_3$ 粒子を混合してなるポリマ電解質を含んだ複合正極である。また2はゲル状ポリマ電解質層、4は正極のアルミニウム製集電箔である。

【0021】 $Al_2O_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合正極3は以下の方法で作製した。まずモノマとしてポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径 $0.5\mu m$ の $Al_2O_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。これに熱重合性開始剤を0.5重量部と非水電解液70重量部を加え、さらにボールミルで攪拌し $Al_2O_3$ 粒子が均一に分散した熱重合性のポリマ電解質硬化液を得た。続いて $V_6O_{13}$ 活物質100重量部に対しアセチレンブラック6重量部、さらに前記熱重合性のポリマ電解質硬化液を50重量部注入し混練する。このペースト状正極合剤を正極集電体であるアルミニウム箔上に塗布し、 $80^\circ C$ で1時間加熱処理することによりモノマを重合硬化させ、活物質100重量部に対し $Al_2O_3$ 粒子を5重量部混合したポリマ電解質複合正極3を得た。

【0022】次にゲル状ポリマ電解質2を以下の方法で作製した。まずモノマとしてポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に光重合性開始剤を0.1重量部と非水電解液70重量部を混合、攪拌し光重合性のポリマ電解質硬化液を得た。これを $50\mu m$ の厚さで塗布し、最大出力波長 $365nm$ の紫外線を3分間照射した。これにより、モノマが重合硬化して非水電解液を含有したゲル状ポリマ電解質2を得た。

【0023】このゲル状ポリマ電解質2をリチウム金属負極1と前記ポリマ電解質複合正極3で挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0024】ここでは、熱重合性開始剤にアゾイソブチ

ロニトリル、光重合性開始剤にベンジルジメチルケタール、非水電解液にはプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートが50:50の等体積混合溶媒に溶質として $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解した非水電解液を使用した。

【0025】(実施例2)ポリマ電解質複合正極に混合する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の粒径は0.5 $\mu\text{m}$ で固定し、添加率を活物質100重量部に対し、10、20、30重量部とした以外は実施例1と同様にして本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0026】(実施例3)ポリマ電解質複合正極に混合する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の添加率を活物質100重量部に対し5重量部に固定し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の粒径を0.5、1.0、10、20 $\mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様にして本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0027】(実施例4)ゲル状ポリマ電解質に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を含んだこと以外は実施例1と同様にして本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0028】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を含んだゲル状ポリマ電解質は以下の方法で作製した。まずモノマとしてポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径0.5 $\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。これに光重合性開始剤を0.1重量部と非水電解液70重量部を加え、さらにボールミルで攪拌し $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が均一に分散した光重合性のポリマ電解質硬化液を得た。これを50 $\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、最大出力波長365nmの紫外線を3分間照射した。これにより、モノマが重合硬化して非水電解液を含有しかつ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が分散したゲル状ポリマ電解質を得た。

【0029】この $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が分散したゲル状ポリマ電解質を実施例1と同様に金属リチウム負極とポリマ電解質複合正極で挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0030】(比較例1)ポリマ電解質複合正極に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を含まないこと以外は実施例1と同様にして比較例のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0031】(実施例5)本発明の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合負極を用いてリチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0032】図2に本発明の他の実施例のリチウム・ポリマ二次電池の縦断面図を示す。図において5は負極集電体であり、本発明の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合負極6が塗布されている。これと9の正極集電体に塗布された8のポリマ電解質複合正極と7のゲル状ポリマ電解質を挟んで構成されている。

【0033】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合負極6は以下の方法で作製した。まずモノマであるポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径0.5 $\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。

これに熱重合開始剤を0.5重量部と非水電解液70重量部を加え、さらにボールミルで攪拌し $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が均一に分散した熱重合性のポリマ電解質硬化液を得た。続いて負極活物質として粒径6 $\mu\text{m}$ の黒鉛粉末90重量部に対し、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部を混合、さらに前記熱重合性のポリマ電解質硬化液を50重量部注入して混練した。このペースト状負極合剤を負極集電体5である銅箔上に塗布し、150℃で減圧乾燥した後打抜いて、活物質100重量部に対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を5重量部混合したポリマ電解質複合負極6を得た。

【0034】ポリマ電解質複合正極8を以下の方法で作製した。まずモノマであるポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径0.5 $\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。これに熱重合開始剤を0.5重量部と非水電解液70重量部を加え、攪拌し、熱重合性のポリマ電解質硬化液を得た。続いて正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 100重量部に対し、アセチレンブラック3重量部、さらに前記熱重合性のポリマ電解質硬化液を50重量部注入して混練する。このペースト状正極合剤を正極集電体9であるアルミニウム箔上に塗布し、80℃で1時間加熱処理することによりモノマを重合硬化させ、ポリマ電解質複合正極8を得た。

【0035】次にゲル状ポリマ電解質7を実施例1と同様の方法で作製した。このゲル状ポリマ電解質7を前記ポリマ電解質複合負極6と前記ポリマ電解質複合正極8で挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0036】ここでは、熱重合性開始剤にアゾイソブチロニトリル、光重合性開始剤にベンジルジメチルケタール、非水電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートが25:75の等体積混合溶媒に溶質として $\text{LiPF}_6$ を1.5モル/リットル溶解した非水電解液を使用した。

【0037】(実施例6)ゲル状ポリマ電解質に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を含んだこと以外は実施例5と同様にして本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0038】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を含んだゲル状ポリマ電解質は実施例4と同様の方法で作製した。

【0039】この $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が分散したゲル状ポリマ電解質をポリマ電解質複合負極とポリマ電解質複合正極で挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0040】(実施例7)本発明の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合負極および正極を用いてリチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0041】ポリマ電解質複合正極に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を含んだこと以外は実施例6と同様にして本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0042】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合

正極を以下の方法で作製した。まずモノマであるポリエチレングリコールジアクリレート20重量部に粒径0.5 $\mu$ mの $Al_2O_3$ 粒子10重量部を加え攪拌した。これに熱重合開始剤を0.5重量部と非水電解液70重量部を加え、攪拌し、熱重合性のポリマ電解質硬化液を得た。続いて正極活物質として $LiCoO_2$ 100重量部に対し、アセチレンブラック3重量部、さらに前記熱重合性のポリマ電解質硬化液を50重量部注入して混練する。このペースト状正極合剤をアルミニウム箔上に塗布し、80℃で1時間加熱処理することによりモノマを重合硬化させ、 $Al_2O_3$ 粒子を混合したポリマ電解質複合正極を得た。

【0043】この $Al_2O_3$ 粒子が分散したポリマ電解質複合正極と前記ポリマ電解質複合負極でゲル状ポリマ電解質を挟み接合積層し、本発明のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0044】(比較例2)ポリマ電解質複合負極に $Al_2O_3$ 粒子を含まないこと以外は実施例5と同様にして比較例のコイン型リチウム・ポリマ二次電池を構成した。

【0045】これら実施例1～実施例7の電池、および比較例1と比較例2の電池の特性を評価した。その結果を図2～図5に示す。

【0046】図3に実施例1、実施例4および比較例1で得られたコイン型リチウム・ポリマ二次電池の電流-容量特性を放電電流密度に対する放電容量として表した。電池試験は充電を0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流とし、放電は0.5～6.0mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電圧範囲1.8～3.3Vの間で20℃にて行った。その結果、比較例1の電池に対し、本発明の正極中に $Al_2O_3$ 微粒子を混合した実施例1の電池は、1mA/cm<sup>2</sup>以上の放電電流密度で放電容量が著しく向上した。またゲル状ポリマ電解質にも $Al_2O_3$ 微粒子を混合した実施例4の電池は、実施例1の電池に比べ、さらなる放電容量の向上が見られた。

【0047】図4に実施例5～実施例7および比較例2で得られたコイン型リチウム・ポリマ二次電池の電流-容量特性を放電電流密度に対する放電容量として示す。電池試験は充電を0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流とし、放電は0.5～6.0mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電圧範囲3.0～4.2Vの間で20℃にて行った。その結果、本発明の負極に $Al_2O_3$ 粒子を混合した実施例5の電池は比較例2の電池に比べ、高い放電電流密度領域で容量の向上が見られた。またポリマ電解質にも $Al_2O_3$ 粒子を混合した実施例6の電池は、実施例5の電池に比べ、さらなる放電容量の向上が見られた。さらに、正極、負極およびポリマ電解質ともに $Al_2O_3$ 粒子を混合した実施例7の電池は高容量を示した。従来の比較例2の電池は6.0mA/cm<sup>2</sup>の放電では、0.5mA/cm<sup>2</sup>の放電時の約48%容量を示すのに対し、実施例6の電池では77%もの高い容量維持率が認められた。

【0048】図5は実施例2で得られたポリマ電解質複合正極を用いたコイン型リチウム・ポリマ二次電池の正極中に混合した $Al_2O_3$ 粒子の添加量に対する放電容量を示した図である。電池試験は放電3.0mA/cm<sup>2</sup>、充電0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で20℃にて行った。その結果、放電容量は $Al_2O_3$ 粒子の添加量とともに向上し、5重量%で最大値2.6mAhを示した。しかし、添加率20重量%以上では逆に、添加しないものより放電容量の減少がみられた。

【0049】図6は実施例3で得られたポリマ電解質複合正極を用いたコイン型リチウム・ポリマ二次電池の正極中に混合した $Al_2O_3$ 粒子の粒径に対する放電容量を示した図である。電池試験は放電3.0mA/cm<sup>2</sup>、充電0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で20℃にて行った。その結果、粒子径の低下とともに放電容量は向上し、粒径10 $\mu$ m以下で2.0mAh以上の高い容量が得られた。

【0050】なお充放電後の正極および負極のX線回折を測定したところ、 $Al_2O_3$ ピークの差異は認められなかった。このことから $Al_2O_3$ は充放電には関与していないと考えられる。

【0051】なお本実施例では非水電解液の溶質として $LiPF_6$ を用いたが、これは $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)$ 、 $LiAsF_6$ あるいは $LiBF_4$ などの他のリチウム塩であってもよい。

【0052】また本実施例では非水電解液の溶媒にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒およびエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒を用いたが、これは他の有機溶媒もしくはその混合溶媒であってもよい。

【0053】なお、本実施例では正極活物質として $V_6O_{13}$ 、 $LiCoO_2$ を用いたが、これは $MnO_2$ 、 $Li_{1-x}Mn_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ )、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xMn_{1-x}O_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) およびその他のリチウム遷移金属複合化合物であってもよい。

【0054】また、本実施例では負極にリチウム金属および黒鉛粉末を用いたが、他の炭素質材料や金属酸化物、金属窒化物などの金属化合物であってもよい。

【0055】また、本実施例ではセラミック微粒子として $Al_2O_3$ を用いたが、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ あるいは $Na_2O$ などであっても同様の効果が得られた。

【0056】なお、実施例ではセラミックの粒子を用いたが、粒子の形状は粒状に限らず大きな比表面積を持つ繊維状のセラミックでも同様の効果が得られた。

【0057】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、正極および/あるいは負極の電極中にセラミック粒子を混合することで、特に高率放電時における電極容量が向上した。このリチウム電池用正・負電極ならびに電解質を組み合わせることで、より高容量のリチウム二次電池が得られ

た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム・ポリマ二次電池の発電素子部の縦断面図

【図2】本発明の他の実施例のリチウム・ポリマ二次電池の発電素子部の縦断面図

【図3】本発明および比較例のリチウム・ポリマ二次電池の放電電流密度に対する放電容量を示す図

【図4】本発明および比較例のリチウム・ポリマ二次電池の放電電流密度に対する放電容量を示す図

【図5】正極中に混合した $Al_2O_3$ 粒子の添加率に対する放電容量を示す図

【図6】正極中に混合した $Al_2O_3$ 粒子の粒子径に対する放電容量を示す図

【符号の説明】

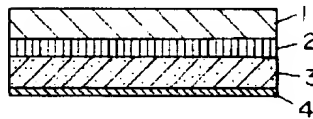
- 1 リチウム金属負極
- 2 ゲル状ポリマ電解質
- 3  $Al_2O_3$ 微粒子を混合したポリマ電解質複合正極
- 4 アルミニウム集電箔
- 5 負極集電体
- 6  $Al_2O_3$ を混合したポリマ電解質複合負極
- 7 ゲル状ポリマ電解質
- 8 ポリマ電解質複合正極
- 9 正極集電体

【図1】

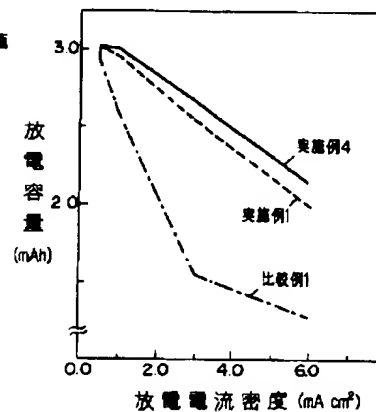
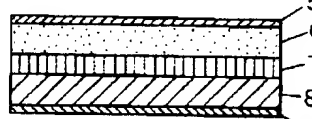
【図2】

【図3】

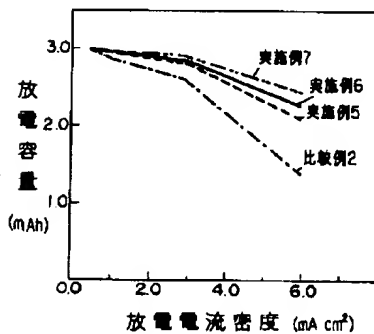
- 1...リチウム金属負極
- 2...ゲル状ポリマ電解質
- 3... $Al_2O_3$ を混合したポリマ電解質複合正極
- 4...アルミニウム集電箔



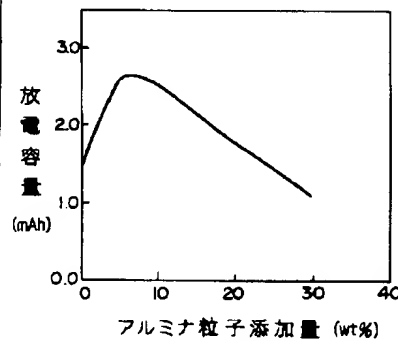
- 5...負極集電体
- 6... $Al_2O_3$ を混合したポリマ電解質複合負極
- 7...ゲル状ポリマ電解質
- 8...ポリマ電解質複合正極
- 9...正極集電体



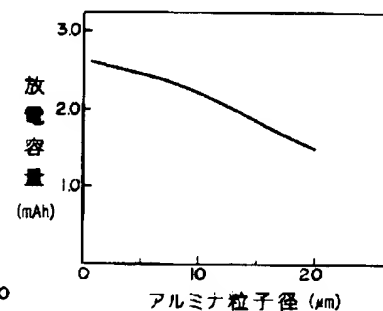
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 江田 信夫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 酒井 哲久  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**